

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **10358**

(13) **С1**

(46) **2008.02.28**

(51) МПК (2006)

С 04В 35/66

С 04В 35/65

С 04В 38/02

(54)

ПОРИСТЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ

(21) Номер заявки: а 20060979

(22) 2006.10.05

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дятлова Евгения Михайлов-
на; Какошко Елена Станиславовна;
Богинский Леонид Стефанович; Са-
ранцев Вадим Владимирович; Под-
болотов Кирилл Борисович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2213073 С2, 2003.

US 5143668 А, 1992.

RU 2182569 С1, 2002.

RU 2101263 С1, 1998.

WO 90/13526 А1.

ВУ а 20011081, 2003.

EP 0504786 А2, 1992.

RU 2223247 С2, 2004.

(57)

Пористый огнеупорный материал, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей диоксид кремния и алюминиевую пудру, **отличающийся** тем, что получен из шихты, содержащей диоксид кремния в виде аморфного кремнезема и дополнительно содержащей сажу и, при необходимости, бентонит при следующем соотношении компонентов, мас. %:

аморфный кремнезем	60-40
алюминиевая пудра	30-40
сажа	10-20
бентонит	0-5.

Изобретение относится к керамической технологии, а именно к области создания пористых высокоогнеупорных материалов и изделий из них, и может быть использовано для строительства и ремонта высокотемпературных установок в черной и цветной металлургии, теплоэнергетическом комплексе, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, строительных материалов и других отраслях производства.

Известны и широко используются в различных отраслях промышленности алюмосиликатные, в том числе высокоглиноземистые, в частности муллитовые и муллитокорундовые огнеупорные материалы, получаемые спеканием технического глинозема с огнеупорными глинами (для синтеза муллита) [1].

Однако их физико-механические и теплофизические характеристики недостаточно высоки для работы во многих агрессивных и высокотемпературных средах, а именно из-за невысоких показателей механической прочности и термостойкости происходит их разрушение при циклических температурных нагрузках.

Известен пористый огнеупорный теплоизоляционный муллитовый материал, который содержит 50-78 мас. % муллита состава $x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $y\text{SiO}_2$, с содержанием в нем x - 66-72 мас. % и y - 28-34 мас. %, полученный экзотермическим синтезом, протекающим в

объеме отвержденного пористого материала, содержащего диоксид кремния, алюминий, газообразователь - кристаллический кремний, предварительно активированный путем тонкого помола до размеров частиц менее 100 мкм, смешанный с жидким стеклом с $pH > 8$.

Способ получения данного материала включает приготовление шликерного состава путем смешивания шихты, содержащей диоксид кремния, алюминий и кристаллический кремний, с жидким стеклом, формование, сушку (обезвоживание шликерного состава и нагрев до температуры иницирования экзотермического процесса 700-800 °С с последующим синтезом муллита при 1400-1700 °С [2].

К недостаткам известного материала относится малая прочность при сжатии и низкая плотность. Кроме этого, с целью получения в целевом материале однородной структуры муллитового типа используют очень тонкий помол минерального сырья до размера частиц менее 100 мкм, что связано с дополнительными энергозатратами и усложнением технологического процесса с точки зрения его длительности. Если же дисперсность более 100 мкм, то процесс вспучивания шликерной массы затягивается и не доходит до закипания воды, что в результате не позволяет получить отвержденную жесткую пористую структуру.

Известен огнеупорный муллитовый материал и способ его получения, содержащий 61-72 мас. % муллита состава xAl_2O_3 и $ySiO_2$, где x - 66-72 мас. % и y - 28-34 мас. %, полученный экзотермическим синтезом, исходной шихты, содержащей диоксид кремния и алюминий, с жидким стеклом. В шихту дополнительно вводят карбид кремния [3].

В способе получения образцов указанного материала исходная шихта содержит диоксид кремния и алюминий, а для приготовления шликерной массы используют водный раствор жидкого стекла, который добавляют в шихту. Сформованную и вспученную заготовку нагревают в печи до температуры иницирования СВС-реакции 700-800 °С с последующим синтезом муллита 1400-1700 °С.

Однако введение в шихту такого дорогостоящего соединения, как карбид кремния, хотя и повышает износостойкость муллитового материала, но не улучшает, а порой и ухудшает другие эксплуатационные свойства изделия, в частности из-за плохого (для ряда рабочих сред) взаимодействия карбида кремния с расплавами металлов и агрессивными жидкостями. В результате наблюдается явление смачиваемости этого соединения с расплавленными металлами, т.е. прилипание расплавленных металлов и сплавов к поверхности покрытия, что приводит, в конечном счете, к существенному ограничению областей применения известного огнеупорного материала.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является муллитовый огнеупорный материал [4]. Известный огнеупорный муллитовый материал, выбранный за прототип, содержит муллит состава $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, полученный экзотермическим синтезом исходной шихты, содержащей диоксид кремния, алюминий, глину с раствором жидкого стекла. В качестве диоксида кремния используется зола-унос ТЭЦ. Получение известного материала включает приготовление шликерного состава путем смешивания шихты, содержащей золу-унос ТЭЦ, алюминий и глину с жидким стеклом, формование, сушку (обезвоживание) шликерного состава и нагрев до СВС-реакции 700-800 °С с последующим синтезом муллита при 1300-1600 °С.

Получают материал с плотностью 1300-1600 кг/м³, теплопроводностью при 20 °С 0,5-0,9 Вт/Мк, прочностью при сжатии 4-15 МПа. Рекомендуемая температура применения данного материала 1300-1600 °С.

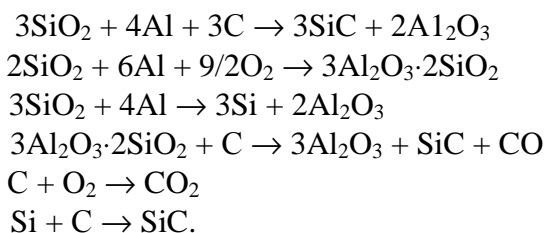
К недостаткам известного материала относится малая механическая прочность при сжатии при высокой плотности материала, высокая теплопроводность и недостаточно высокая температура применения.

Задачей заявляемого изобретения является создание пористого огнеупорного материала, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками, а именно высокой механической прочностью при сжатии при высокой пористости материала и низкой теплопроводности.

Решение поставленной задачи достигается тем, что пористый огнеупорный материал, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из шихты, содержащей диоксид кремния и алюминиевую пудру, отличающийся тем, что получен из шихты, содержащей диоксид кремния в виде аморфного кремнезема и дополнительно содержащей сажу и, при необходимости, бентонит при следующем соотношении компонентов, мас. %: аморфный кремнезем 60-40; алюминиевая пудра 30-40; сажа 10-20; бентонит 0-5.

Для протекания экзотермической реакции синтеза композиции кристаллических фаз корунда и карбида кремния необходимо наличие трех компонентов: диоксида кремния, металлического алюминия и углерода.

Прохождение синтеза в необходимой системе описывается следующими уравнениями химических реакций



Исследование процесса экзотермического синтеза корунд- и карбидкремниевой кристаллических фаз показало, что температурный порог инициирования СВС зависит от состава исходной реакционной шихты и реагирует на содержание в ней помимо диоксида кремния других оксидов, особенно таких, как Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO . При суммарном увеличении в шихте массовой доли оксидов металлов температурный порог инициирования СВС снижается вплоть до температуры плавления алюминия (660°C). Обычно температура инициирования СВС не превышает 800°C . Синтез корунд- и карбидокремниевой кристаллических фаз во всех опытах происходил в процессе экзотермической реакции, температура при которой достигала $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$.

Содержание углерода (сажи) 10-20 мас. % в системе обеспечивает полное связывание его с кремнием, образующимся при восстановлении кремнезема алюминием. При таком содержании углерода и увеличении количества алюминия происходит более полное восстановление кремнезема с образованием кремния и оксида алюминия (корунда); в свою очередь кремний образует при реакции с сажей карбид кремния. Более полное восстановление кремнезема алюминием снижает образование кристобалита, при этом соответственно увеличивается содержание корунда, что и приводит к повышению плотности материала.

С увеличением содержания алюминия повышается пористость материала, поскольку происходит восстановление кремнезема алюминием с образованием оксида алюминия и кремния, который затем реагирует с сажей с образованием карбида кремния. При этом объем, занимаемый частицами алюминия и кремнезема больше, чем объем, занимаемый частицами кремния и оксида алюминия и, кроме этого, объем, занимаемый в сумме сажей и кремнием, меньше объема, занимаемого частицами карбида кремния. За счет некомпенсированности объемов происходит образование пор, что и обеспечивает высокую пористость материала.

С целью предотвращения растрескивания и повышения прочности в систему дополнительно была введена минеральная добавка - бентонит. Бентонит способствует образованию жидкой фазы, которая благоприятствует спеканию частиц материала, заполнению пор, а также несколько замедляет СВС-процесс, благодаря чему снижается скорость газообразования при выгорании углерода (сажи). При этом давление внутри пор не превышает предел прочности системы и не происходит растрескивание материала. Время реакции при возрастании содержания бентонита до 5 мас. % плавно увеличивается до $3,8\text{ см/с}$.

Предлагаемый пористый огнеупорный композиционный материал получают следующим образом.

В качестве основных сырьевых материалов используют пудру алюминиевую марки ПАП-1 или ПАП-2 ГОСТ 5494, оксид кремния аморфный в виде аэросила ГОСТ 149227, марки А-175 с удельной поверхностью 175 м²/г, сажу черную для резинотехнических изделий П-803 и бентонит.

Сырьевая смесь готовится путем смешения в сухом виде предварительно отвешенного на весах определенного количества исходных сырьевых компонентов. Процесс смешения производится до получения однородной смеси, которую затем просеивают через сито с размерами ячейки 0,5 мм для повышения однородности.

Пресс-порошок готовится с использованием в качестве связки клея ПВА или раствора поливинилового спирта (ПВС), который вводится в смесь порциями при постоянном перемешивании до получения порошка с равномерной влажностью 8-10 %.

Формование образцов осуществляется на гидравлическом прессе при давлении прессования 20-40 МПа. Поскольку в пресс-порошке содержится большое количество воздуха ввиду его высокой дисперсности, то, во избежание дефектов прессования в виде расслаивания образцов, применяется трехступенчатое прессование. При этом начальное давление прессования на первой ступени составляло 2-5 МПа, на второй ступени - 5-15 МПа и на последней - 20-40 МПа. На второй ступени прессования рекомендуется выдержка в течение некоторого времени (около 20 с) при постоянном давлении, что способствует более полному удалению воздуха.

Отпрессованные образцы высушиваются в термощкафу при температуре 120 °С до полного удаления влаги. Во избежание растрескивания образцов в процессе сушки из-за быстрого повышения давления водяного пара в порах отпрессованного образца и превышения этим давлением его предела прочности предусматривается медленный подъем температуры от 20 °С до максимальной.

Далее образцы подвергают контролируемому нагреву в специальных печах до температуры инициирования волны СВС-горения. Для инициирования СВС-горения необходим подвод к системе некоторого количества теплоты, которое обеспечивает ее разогрев до нужной температуры для самовозгорания, чтобы дальнейший процесс протекал без подвода энергии извне. Это достигается применением локального разогрева поверхности образца либо объемным его нагревом до необходимой температуры. Для инициирования СВС-процесса образцы подвергают нагреву в печи до температуры 800 °С. Минимальная температура начала синтеза составляет 650 °С.

Для устранения напряжений, связанных с резким подъемом температуры, приводящих к растрескиванию и разрушению образцов, а также для удаления остатков влаги и легковыгорающих примесей, которые оказывают аналогичное влияние из-за выделения паров и газов, осуществляют предварительный прогрев образцов до температуры 350 °С. Высушенные образцы устанавливают в холодную печь и нагревают до заданной температуры со скоростью 4-5 °С/мин, а затем производят их перестановку в предварительно разогретую до 800 °С печь. После прогрева образцов до необходимой температуры наблюдается прохождение фронта синтеза, при этом образец раскаляется до ярко-белого цвета.

Время прогрева образца определяется температурой в печи, а скорость прохождения волны синтеза в среднем составляет 3-5 мм/с в зависимости от состава. Область начала СВС-процесса определяется только локальной температурой разогрева определенной стороны образца и не зависит от остальных параметров.

Процесс нагрева образцов и температурный режим СВС-реакции контролируют ХА-термопарами. По окончании экзотермического синтеза образцы приобретают темно-серый, местами черный цвет. Изменение объема образцов практически не происходит (за исключением некоторых образцов, для которых относительное уменьшение объема составляет 4,5-6,0 %). В результате СВС-синтеза образуется жесткий каркас из тугоплавких соедине-

BY 10358 C1 2008.02.28

ний оксида алюминия и карбида кремния, препятствующий развитию объемных деформаций в образцах.

Образцы охлаждают и подвергают испытаниям (измерение плотности, пористости, механической прочности при сжатии и других характеристик).

Изобретение поясняется следующими примерами композиций.

Пример 1

Пористый огнеупорный СВС-материал, изготовленный путем смешения исходной реакционной шихты, содержащей, мас. %: аморфный кремнезем 60, алюминиевую пудру 30, сажу 10 (состав композиции 1).

Пример 2

Пористый огнеупорный СВС-материал, изготовленный путем смешения исходной реакционной шихты, содержащей, мас. %: аморфный кремнезем 40, алюминиевую пудру 40, сажу 20, бентонит 2 (состав композиции 2).

Пример 3

Пористый огнеупорный СВС-материал, изготовленный путем смешения исходной реакционной шихты, содержащей, мас. %: аморфный кремнезем 50, алюминиевую пудру 40, сажу 10, бентонит 5 (состав композиции 3).

В таблице приведены составы и сравнительные свойства предлагаемого материала и материала-прототипа.

Таблица

Составы и основные свойства материалов

Наименование компонентов и свойств	Составы композиций и показатели			Прототип
	1	2	3	
Аморфный кремнезем	60	40	50	74-85
Алюминиевая пудра	30	40	40	12-18
Сажа	10	20	10	-
Жидкое стекло	-	-	-	10-15
Бентонит	-	2	5	3-5
Плотность, кг/м ³	900	1185	1250	1300-1600
Пористость, %	60	58	54	20-25
Механическая прочность при сжатии, МПа	35	40	45	4-15
Теплопроводность, Вт/Мк	0,2	0,3	0,4	0,5-0,9
Температурный коэффициент линейного расширения (20-800 °С), $\alpha \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$	6,83	5,6	5,7	-
Температура применения, °С	до 1800	до 1800	до 1800	1300-1600

Полученные результаты показали, что предлагаемый материал в сравнении с материалом прототипа обладает более высокими эксплуатационными свойствами: при увеличении пористости в 2,5 раза предел прочности при сжатии материала выше в 3-8 раза; несмотря на небольшое понижение плотности теплопроводность материала уменьшилась в 2,5 раза, а верхний температурный предел применения выше на 200 °С.

Предлагаемый пористый огнеупорный материал может быть использован для различных отраслей хозяйства РБ в качестве материала для футеровочных, кладочных и ремонтных работ теплотехнических агрегатов любого типа.

BY 10358 C1 2008.02.28

Источники информации:

1. Технология огнеупоров / Под ред. К.К. Стрелова. - М. Металлургия, 1988. - С. 296-307.
2. А.с. 2182569, МПК⁷ С 04В 35/65, 35/185, 35/66, 2002 // БИ № 14.
3. А.с. 2101263, МПК⁷ С 04В 35/66, 41/87, 1998 // БИ № 12.
4. А.с. 2213073, МПК⁷ С 04В 35/185, 35/65, 41/87, 2003 // БИ № 27 (прототип).